

# 化学 必修二笔记

啊波吡

2024 年 3 月 22 日

# 目录

第五章 化工生产中的重要非金属元素	1
5.1 硫及其化合物	1
5.1.1 硫	1
5.1.2 硫化氢	2
5.1.3 二氧化硫	4
5.1.4 三氧化硫	10
5.1.5 硫酸	10
5.1.6 硫酸根离子与亚硫酸根例子	13
5.1.7 硫元素的不同价态	13

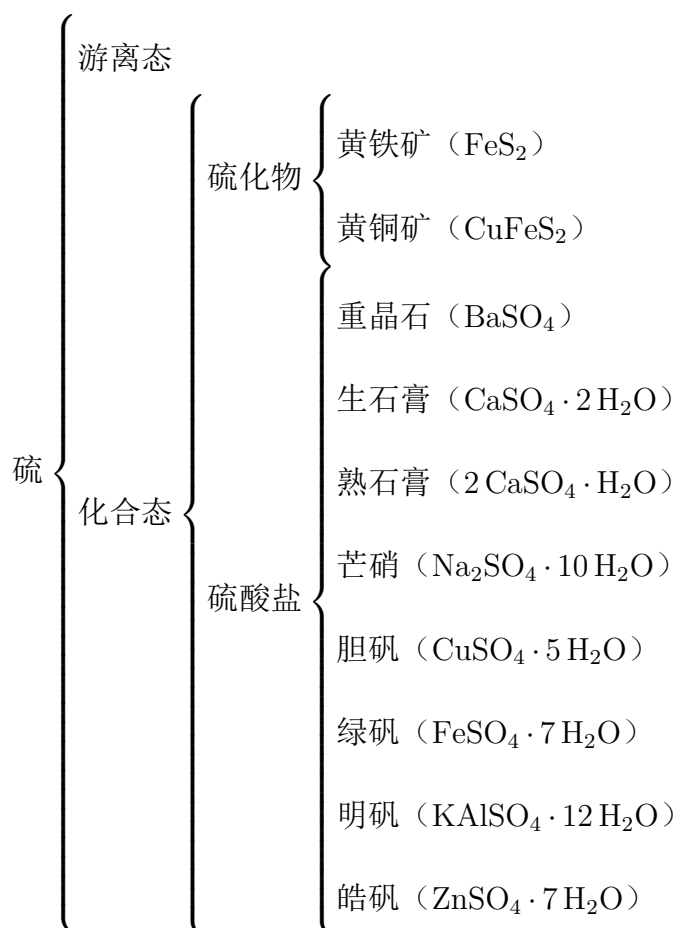
# 第五章 化工生产中的重要非金属元素

## 5.1 硫及其化合物

### 5.1.1 硫

#### 1. 存在形式

硫在自然界中以游离态和化合态两种形式存在。

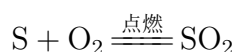


## 2. 物理性质

硫是黄色晶体，质脆，易研成粉末；难溶于水，微溶于酒精，易溶于  $\text{CS}_2$ 。

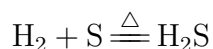
## 3. 化学性质

(1) 与非金属反应 硫可以在氧气中燃烧，生成二氧化硫。在空气中燃烧时为淡蓝色火焰，在纯氧中燃烧是蓝紫色火焰。在空气中反应时放热更多：

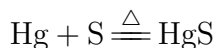
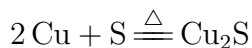
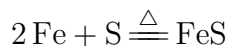
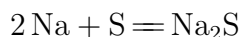


注意，硫和氧气反应，不会生成三氧化硫。

硫在氢气中加热，生成硫化氢气体：

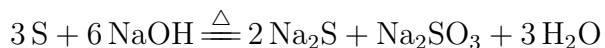


(2) 与金属反应 硫属于弱氧化剂。弱氧化剂与变价金属反应，生成低价态产物：



其中， $\text{FeS}$  是不溶于水但溶于酸的黑色沉淀； $\text{CuS}$  是既不溶于水也不溶于酸的黑色沉淀。

(3) 与碱反应 与  $\text{NaOH}$  反应，生成两种不同的钠盐，其中的  $\text{S}$  分别为-2、+4 价：



这个反应可以用于清洗含硫的试管。

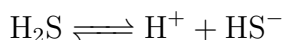
### 5.1.2 硫化氢

#### 1. 物理性质

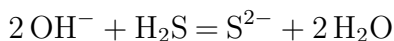
硫化氢是无色、有刺激性气味的气体，有毒；密度大于空气；易溶于水（1：40）。

## 2. 化学性质

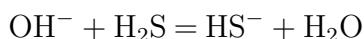
(1) 酸性  $\text{H}_2\text{S}$  溶于水成氢硫酸，是二元弱酸。它的电离：



少量  $\text{H}_2\text{S}$  通入  $\text{NaOH}$ ：

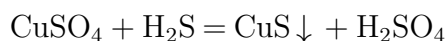


过量  $\text{H}_2\text{S}$  通入  $\text{NaOH}$ ：



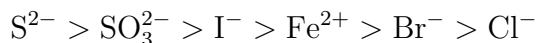
$\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CuSO}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  等盐溶液也发生反应。

因为  $\text{CuS}$  在酸中溶解性极低，所以会发生类似“弱酸制强酸”的反应：

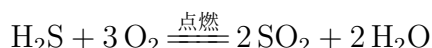
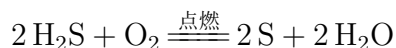


这是复分解反应中唯一的弱酸制强酸，可以用于检验  $\text{H}_2\text{S}$  或除杂。

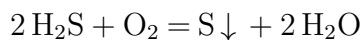
(2) 还原性  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  的还原性相同。还原性顺序为：



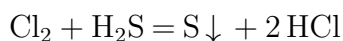
- $\text{H}_2\text{S}$  在氧气中燃烧，氧气不足时生成硫单质，氧气充足时生成二氧化硫：



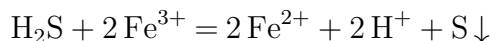
$\text{H}_2\text{S}$  溶液放置在空气中变质：



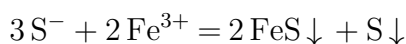
- $\text{H}_2\text{S}$  与氯气反应，因为非金属性  $\text{Cl} > \text{S}$ ，氯气把硫化氢氧化为硫单质：



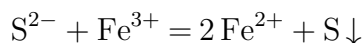
- $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{FeCl}_3$  反应，生成硫沉淀：



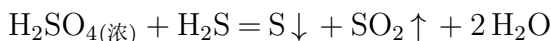
补充  $\text{FeS}$  不溶于水，但溶于酸。所以和过量的  $\text{Na}_2\text{S}$  反应时，会生成沉淀：



少量的则不会：



- $\text{H}_2\text{S}$  与浓硫酸反应，化合价靠拢而不交叉：



### 3. 实验室制法

(1) 原理  $\text{FeS}$  或  $\text{ZnS}$  与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$  反应生成  $\text{H}_2\text{S}$ ，沉淀溶解。

(2) 装置 启普发生器。特点是：反应物为块状固体，无需加热。可用于制备  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 。

(3) 除杂 除  $\text{HCl}$  用  $\text{NaHS}$  溶液，除水用浓硫酸。

补充 在弱酸气体中除去强酸用弱酸的酸式盐溶液。

(4) 收集 排饱和  $\text{NaHS}$  溶液，或向上排空气。

(5) 验满 湿润的醋酸铅试纸。生成黑色沉淀说明已集满。

(6) 尾气处理  $\text{NaOH}$ 。  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

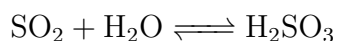
## 5.1.3 二氧化硫

### 1. 物理性质

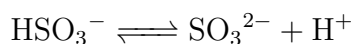
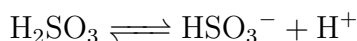
二氧化硫是无色、有刺激性气味的气体，有毒；密度大于空气；易溶于水（1:40），易液化。

### 2. 化学性质

(1) 酸性氧化物  $\text{SO}_2$  溶于水成亚硫酸，是二元弱酸：



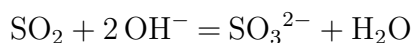
它水溶液中不完全电离，电离方程式为：



补充 可逆反应 在同一条件下，既能正向进行，又能逆向进行的反应。比如氯气与水的反应、二氧化碳与水的反应、铁离子与硫氰根离子的反应、氢气与碘单质的反应等。

- $\text{SO}_2$  与碱反应:

少量  $\text{SO}_2$  与  $\text{NaOH}$  反应:



这个反应在实验室中用于二氧化硫的尾气处理。

过量  $\text{SO}_2$  与  $\text{NaOH}$  反应:



少量  $\text{SO}_2$  与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应:

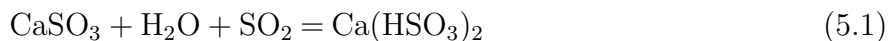


这说明二氧化硫也能使澄清石灰水变浑浊。

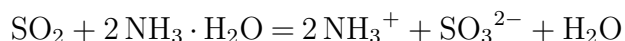
过量  $\text{SO}_2$  与  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  反应:



上面两个方程式说明存在下面的反应:

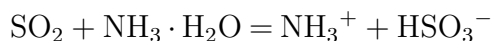


少量  $\text{SO}_2$  与  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  反应:

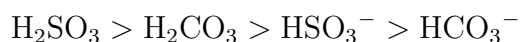


这个反应在工业上用于二氧化硫的尾气处理。

过量  $\text{SO}_2$  与  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  反应:

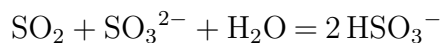


- $\text{SO}_2$  与盐溶液反应, 发生“强酸制弱酸”, 因为酸性的顺序:



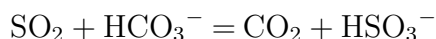
所以会有下面的反应:

$\text{SO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  反应:



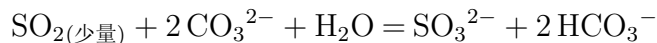
这实际上是亚硫酸制出了硫酸氢根, 这是 5.1 的实质。

SO<sub>2</sub> 与 NaHCO<sub>3</sub> 反应:



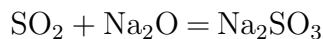
这实际上是亚硫酸制出了碳酸。

SO<sub>2</sub> 与 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反应:



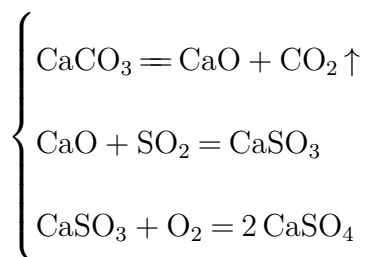
这分别是亚硫酸制出碳酸氢根、亚硫酸制出亚硫酸氢根和碳酸。

• SO<sub>2</sub> 与碱性氧化物反应:

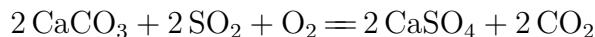


上述反应均体现了酸性氧化物的通性。

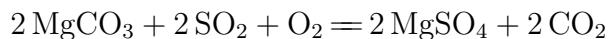
近年来为防治酸雨,工业上常把含硫煤矿和石灰石混合后燃烧,目的是让石灰石高温生成的氧化钙吸收含硫煤矿燃烧生成的 SO<sub>2</sub>, 这个过程称为**钙基固硫**。一般以石灰石为原料, 方程式为:



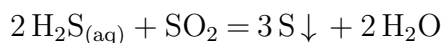
总反应方程式为:



除此之外, 还可以用碳酸镁固定二氧化硫:



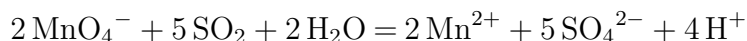
(2) 氧化性 SO<sub>2</sub> 通入水中, 发生归中反应:



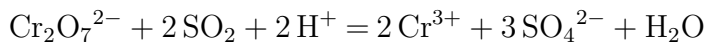
(3) 还原性 SO<sub>2</sub> 与 KMnO<sub>4</sub>(H<sup>+</sup>)、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(H<sup>+</sup>)、X<sub>2</sub> (除 F<sub>2</sub> 外)、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Fe<sup>3+</sup>、硝酸等氧化剂反应, 生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 或 SO<sub>3</sub>。



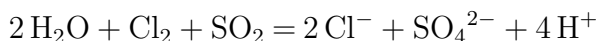
- $\text{SO}_2$  与  $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$  反应, 紫色溶液褪色:



- $\text{SO}_2$  与  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{H}^+)$  反应, 橙色溶液变为绿色:

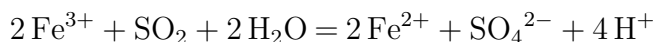


- $\text{SO}_2$  与氯水反应, 黄绿色溶液褪色:

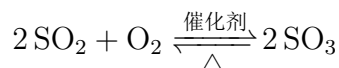


和溴单质、碘单质反应的方程式与之类似。

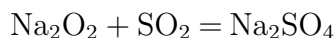
- $\text{SO}_2$  与  $\text{FeCl}_3$  溶液反应, 黄色溶液变为浅绿色:



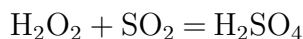
- $\text{SO}_2$  与氧气反应, 需要催化剂, 称为二氧化硫的**催化氧化**:



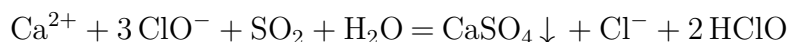
- $\text{SO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}_2$  反应:



- $\text{SO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应:

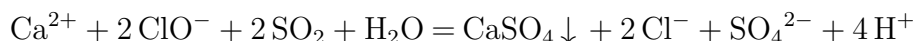


- 少量  $\text{SO}_2$  与  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  反应:



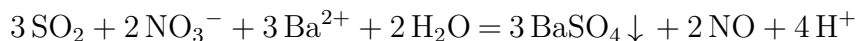
按照一般的氧化还原反应的离子方程式书写步骤, 生成物会有两个氢离子, 而  $\text{SO}_2$  少量就是说  $\text{ClO}^-$  是过量的, 过量的  $\text{ClO}^-$  会与这两个氢离子结合生成弱电解质  $\text{HClO}$ , 于是得到了上面的方程式。

- 过量  $\text{SO}_2$  与  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  反应:

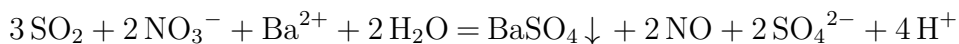


这里不再生成  $\text{HClO}$ , 是因为  $\text{SO}_2$  是过量的, 它与  $\text{HClO}$  不共存。

- 少量  $\text{SO}_2$  与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  反应:



- 过量  $\text{SO}_2$  与  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  反应:



上述反应均体现了二氧化硫的还原性。

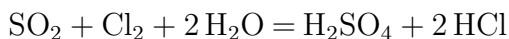
(4) 漂白性  $\text{SO}_2$  能使品红溶液褪色, 并且在加热后颜色恢复。这是因为  $\text{SO}_2$  能与某些有色物质结合生成某些无色物质, 该无色物质受热会分解。所以,  $\text{SO}_2$  的漂白不是永久性的。常用于漂白纸浆、毛丝等物质。

与  $\text{SO}_2$  的漂白不同, 氯水、次氯酸、过氧根离子的漂白是应用氧化性的永久性漂白。

$\text{SO}_2$  使溶液褪色, 有时不是应用漂白性:

- $\text{SO}_2$  使滴有酚酞的  $\text{NaOH}$  溶液褪色, 体现酸性;
- $\text{SO}_2$  使有颜色的氧化剂褪色, 体现还原性;
- $\text{SO}_2$  使品红溶液褪色, 体现氧化性。

需要注意的是, 虽然氯水和  $\text{SO}_2$  都具有漂白性, 但当氯水和二氧化硫以 1:1 的物质的量通入品红溶液中时, 品红溶液不褪色, 这是因为:



补充 如何鉴别  $\text{SO}_2$  和  $\text{CO}_2$ ?

- 能使品红溶液褪色的是  $\text{SO}_2$ ;
- 能使有色氧化剂褪色或变色的是  $\text{SO}_2$ ;
- 通入  $\text{H}_2\text{S}$  溶液, 出现浑浊的是  $\text{SO}_2$ ;
- 通入  $\text{Ba}(\text{NO})_2$  溶液, 出现沉淀的是  $\text{SO}_2$ 。

补充 若  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$  共存, 如何一一检验他们?

• 方法一 通入品红溶液 (褪色), 然后通入  $\text{KMnO}_4$  溶液 (褪色), 然后再通入品红溶液 (不褪色), 最后通入澄清石灰水 (变浑浊);

• 方法二 通入品红溶液 (褪色), 然后通入过量的  $\text{KMnO}_4$  溶液 (颜色变淡但不褪色), 最后通入澄清石灰水 (变浑浊)。

补充 将  $\text{SO}_2$  通入  $\text{BaCl}_2$  溶液, 无明显现象, 再通入什么气体会产生沉淀?

- 通入氯气、氧气、二氧化氮等氧化剂, 生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀;

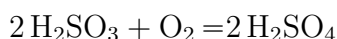
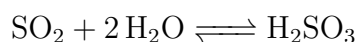
- 通入氨气，生成  $\text{BaSO}_3$  沉淀，原因是氨气与弱电解质亚硫酸反应，会生成亚硫酸根；
- 通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体，与  $\text{SO}_2$  反应生成硫沉淀。

### 3. 用途和危害

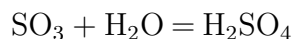
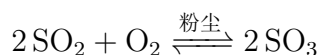
(1) 用途 可用于杀菌消毒，或作抗氧化剂；是一种食品添加剂，添加于葡萄酒、干果、蜜饯、糖果中，但不能超标。

(2) 危害 会导致酸雨。酸雨可以用“钙基固硫法”、浓氨水、“双碱”治理。

补充 硫酸型酸雨的形成



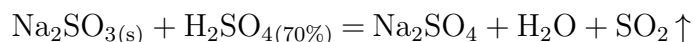
或者



### 4. 制备

#### (1) 实验室制法

使用分液漏斗、圆底烧瓶。原理是：

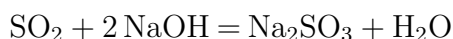


或者



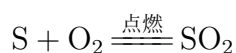
其中第二个反应氧化剂与还原剂的物质的量之比为 1:1。

使用排饱和  $\text{NaHSO}_3$  溶液的方法或向上排空气法收集；使用浓硫酸或  $\text{P}_2\text{O}_5$  或硅胶 ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 干燥；使用湿润的品红试纸或红色石蕊试纸验满；使用过量  $\text{NaOH}$  溶液处理尾气：



此外，为了防止发生倒吸，通常加入安全瓶或使用倒置的漏斗或使用球形干燥管。

## (2) 工业制法



或者



### 5.1.4 三氧化硫

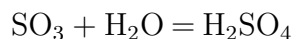
#### 1. 物理性质

常温下是液态，标准状况下是固态。

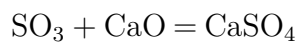
#### 2. 化学性质

$\text{SO}_3$  是酸性氧化物。

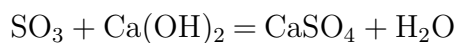
•  $\text{SO}_3$  与水反应：



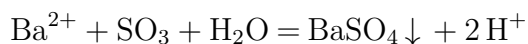
•  $\text{SO}_3$  与碱性氧化物反应：



•  $\text{SO}_3$  与碱反应：



•  $\text{SO}_3$  通入  $\text{BaCl}_2$  溶液，出现白色沉淀：



工业上常用硫酸吸收三氧化硫。

### 5.1.5 硫酸

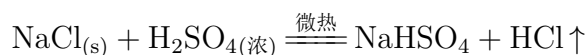
#### 1. 物理性质

纯净的硫酸是无色粘稠液体，98.3% 的硫酸溶液，密度是  $1.84 \text{ g/cm}^3$ ；能与水以任意比例互溶；沸点高，难挥发。

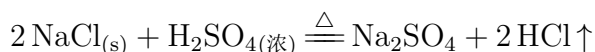
高沸点的酸可以制出低沸点的酸，难挥发的酸可以制出易挥发的酸。

**硫酸制 HCl** 使用氯化钠和浓硫酸制 HCl，装置是分液漏斗、圆底烧瓶；使用向上排空气法收集；需要防倒吸装置和尾气处理装置。

微热时：



加热时：



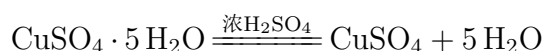
还可以向浓盐酸中加入浓硫酸：浓硫酸吸水放热，氯化氢气体挥发出来。

除此之外，还可以用硫酸制 HF、HBr、HI、HNO<sub>3</sub> 等。

## 2. 化学性质

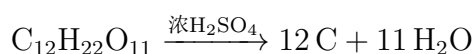
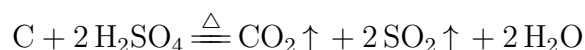
浓硫酸有吸水性、脱水性、氧化性。

(1) 吸水性 浓硫酸可以使结晶水合物失水，比如：



除此之外，利用吸水性，浓硫酸还可以作干燥剂，但不能干燥碱性气体、还原性气体；也不能用于干燥三氧化硫，因为三氧化硫能被浓硫酸吸收而形成发烟硫酸。

(2) 脱水性 把有机物中的水以 2:1 的比例脱去，比如：



(3) 强氧化性 硫酸是氧化性酸。铁、铝遇冷的浓硫酸、浓硝酸会发生钝化，其表面生成一层致密的氧化膜。

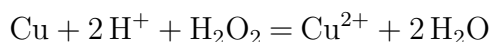
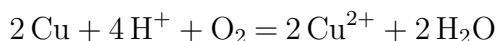
浓硫酸在加热的条件下可以溶解铁、铝以及活动性较弱的金属，发生氧化还原反应。

- 浓硫酸与铜共热，铜逐渐溶解，产生有刺激性气味的气体：



冷却后，将反应后的溶液倒入盛有水的烧杯中，观察到溶液呈淡蓝色，这证明浓硫酸与铜反应的生成物有硫酸铜。

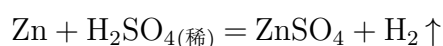
补充 氧气和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性条件下也可以把铜氧化：



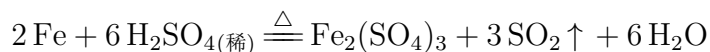
- 浓硫酸与锌共热：



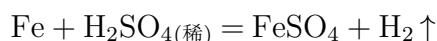
一段时间后，酸变稀：



- 浓硫酸与铁共热，铁被氧化到 +3 价：



一段时间后，酸变稀：



上面的两个反应中， $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2$  转移的电子数是相同的，在进行相关计算时可以利用这一点。

浓硫酸在加热的条件下也可以溶解一些非金属。

- 浓硫酸与碳共热，生成二氧化碳、二氧化硫和水：



- 浓硫酸与硫共热，发生归中反应，生成二氧化硫和水：



### 3. 浓硫酸、稀硫酸的鉴别

方法一 看外观，浓稠的是浓硫酸；

方法二 滴在纸上，使纸变黑的使浓硫酸；

方法三 滴入水中，放热的是浓硫酸；

方法四 放入铁片，在常温下有明显现象的是稀硫酸。

### 5.1.6 硫酸根离子与亚硫酸根例子

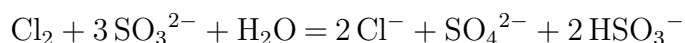
#### 1. 硫酸根离子的鉴别

为了除去  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{Ag}^+$  等离子的干扰，先加稀盐酸酸化，无明显现象；再加  $\text{BaCl}_2$  溶液，产生白色沉淀，证明有  $\text{SO}_4^{2-}$  存在。

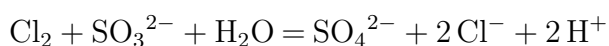
#### 2. 亚硫酸根离子的还原性

中性或碱性条件下的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子也有一定的还原性。

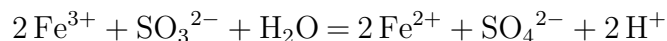
- 少量氯气通入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液：



- 过量氯气通入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液：



- $\text{FeCl}_3$  溶液与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液反应：



#### 3. 除浓硫酸外，硫酸根无氧化性

### 5.1.7 硫元素的不同价态

#### 1. 硫元素的四种价态

-2  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{NaHS}$  只有还原性

0 S 既有氧化性，又有还原性

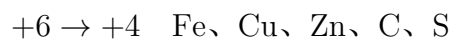
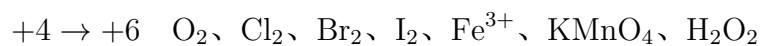
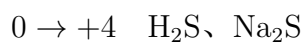
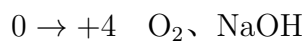
+4  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaHSO}_3$  既有氧化性，又有还原性

+6  $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaHSO}_4$  仅浓硫酸有强氧化性，其他条件下的硫酸根无氧化性

#### 2. 硫元素不同价态间的转化

$-2 \rightarrow 0$   $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{Fe}^{3+}$

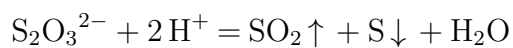
$0 \rightarrow -2$   $\text{H}_2$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{NaOH}$



### 3. 硫代硫酸钠

硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 是硫酸钠中的一个氧原子被-2 价的硫离子取代后得到的物质。硫代硫酸钠俗称大苏打, 其水合物  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗称海波。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  可以与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应, 实质是硫代硫酸根与氢离子反应:



硫代硫酸钠有还原性, 它与氯气反应的离子方程式为:

